

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-147892

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月24日

B 41 M 5/38

C 08 F 2/46

C 08 K 5/18

C 08 L 33/04

C 08 L 67/02

MDH

MQS

K J X

K J Z

L J C

L N Z

8215-4 J

7142-4 J

7167-4 J

7167-4 J

8016-4 J

8933-4 J

6715-2 H

B 41 M 5/26

1 0 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 昇華性分散染料易染性樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-288151

⑰ 出 願 平1(1989)11月6日

⑱ 発 明 者 串 憲 治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 藤 原 匡 之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 寿 福 和 彦 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

昇華性分散染料易染性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 11℃～90℃の範囲のガラス転移温度を有するポリエステル樹脂40～95重量%と活性エネルギー線で硬化し得る架橋剤60～5重量%とからなる混合物100重量部に対し、シリコン系離型剤及び含フッ素系離型剤から選ばれた少なくとも1種を0.001～0.1重量部と、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の少なくとも1種0.1～1.0重量部と、ヒンダードアミン系光安定剤の少なくとも1種0.1～1.0重量部を含んでなる昇華性分散染料易染性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は昇華型感熱転写法における被転写用樹脂組成物に関し昇華型感熱転写記録方式の受像紙・受像フィルム用織物の被熱転写擦染用、プラス

チック成形品(フィルム、シート、レンズ等)の被感熱転写用などとして応用できる樹脂組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、昇華型感熱転写法用の被転写組成物としては、特開昭60-81359号公報記載のアクリル短繊維をアルキレンカーボネートとアンモニウム塩で処理しシート状物としたもの、特開昭60-112494号公報記載のアンモニウム塩型に転換された酸性基を有するポリエステル短繊維からなるシート状物などであるが、これらは昇華性カチオン染料にしか染まらないために、耐光性不良のカチオン染料に起因して耐光性は不良であつた。

一方、一般にカチオン染料よりは耐光性が良好な昇華性分散染料に染色可能な被転写用樹脂組成物としては、特願昭60-188644号公報記載のアクリルポリマー、架橋剤、リン酸エステル系化合物及びアミン系化合物からなる組成物等があるが、これらの組成物は低エネ

ギーで十分に染まるための染色感度が十分ではない上に、これらの樹脂組成物を塗布してキュアリングした被転写体に、昇華性の分散染料を含む組成物を塗工した転写紙(カラーシート)の染料塗布面を重ね、加熱により染料を転写させる際に、加熱条件によつては被転写体と転写紙がくつついてしまい、すなわちブロッキングという現象が発生する場合があつた。離型剤となるリン酸エステル系化合物とアミン系化合物の量を増加させればこのようなブロッキングは少なくなるが、50~60℃程度の耐熱性試験で染着した染料がにじんでしまうという現象が発生した。又、この組成物を用いて製造した被転写体を昇華型感熱転写記録方式によるカラープリンター、例えば三菱電機株式製のBCP-CP100型の受像紙又は受像フィルムとして用いようとした場合、カラーシートと受像紙又は受像フィルムがすべつてしまい、うまく記録出来ないという問題が発生する場合もあつた。

〔発明が解決しようとする課題〕

易染性樹脂組成物である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明によれば、組成物を構成するポリエステル樹脂は、昇華性分散染料によく染まり、かつ組成物のバインダーとしての機能を有しており、本発明の必須成分の一つである。ポリエステル樹脂以外の例えばアクリル樹脂、アセート樹脂などは染まり難い。

ポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸とジオールとの縮重合によつて得られた線状熱可塑性ポリエステル樹脂または／および反応性の二重結合をもつ不飽和多塩基酸と多価アルコールとの縮重合によつて得られた不飽和ポリエステル樹脂があるが、中でも少なくとも1種のジカルボン酸と少なくとも1種のジオールとの縮重合によつて得られた分子量2000~40000の線状熱可塑性ポリエステル樹脂であつて、11℃~90℃の範囲のガラス転移温度(Tg)を有し、結晶化度が1%以下であるポリエステル樹脂が有機溶剤に対する溶解性と染色の容易さ、

本発明は以上のような耐光性、染色感度、耐ブロッキング性、安定性、カラーシートとの適合性等に関して、それらを改良するためになされたものであり、特定のポリエステル樹脂と架橋剤に、特定の離型剤、紫外線吸収剤及び光安定剤を配合してなる組成物が、基材に塗布され、活性エネルギー線で硬化されると、前記問題点が解決された昇華性分散染料易染性物品になることを見出し本発明を完成した。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、11℃~90℃の範囲のガラス転移温度を有するポリエステル樹脂40~95重量%と活性エネルギー線で硬化し得る架橋剤60~5重量%とからなる混合物100重量部に対し、シリコン系離型剤及び含フッ素系離型剤から選ばれた少なくとも1種を0.001~0.1重量部と、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の少なくとも1種0.1~1.0重量部と、ヒンダードアミン系光安定剤の少なくとも1種0.1~1.0重量部を含んでなる昇華性分散染料

カラーシートとの耐ブロッキング性および耐光性の良さの点で好ましい。ポリエステルのTgが11℃未満であるとカラーシートとの耐ブロッキング性が不良になり、カラーシートと本発明の昇華性分散染料易染性物品とが染色時又は記録時に離れにくくなつたり、固着してしまつたりする。あるいは染色又は記録した物品を高温、高湿の状態で保存しておくと、染色物品の色が薄くなつたり、色がにじんだりするようになる。一方、Tgが90℃を越えると染色時又は記録時の染色感度が不十分になり、高濃度の染色濃度が得られなかつたり、染色又は記録に長時間かかるようになる。Tgの好ましい範囲は15~80℃である。

ポリエステル樹脂の配合量は架橋剤との合計量の40~95重量%であるのが好ましく、40重量%未満では昇華性分散染料による染色濃度が低エネルギー条件下では濃くならず、逆にポリエステル樹脂の配合量が95重量%を超えると架橋剤が少なくなり、昇華性分散染料が塗布

されたカラーシート(転写紙)との耐ブロッキング性が不良となり、昇華性分散染料易染性樹脂組成物を塗布し活性エネルギー線硬化を行なった物品とカラーシートが熱転写時にブロッキング(ステイツキング)をおこすようになる。より好ましくは55重量%~94重量%の範囲である。

少なくとも1種のジカルボン酸と少なくとも1種のジオールとの縮重合によつて得られた線状熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコールより得られたポリエステル樹脂、その他テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/1,6-ヘキサジオール、テレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール、テレフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール、

テレフタル酸/イソフタル酸/アジピン酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコールなどから得られるポリエステル樹脂を挙げることが出来、2種以上を併用して用いることも出来る。特に、光、熱、水等に対する安定性の観点からは、これらのポリエステルは少なくとも2種併用して用いた方が、安定性を向上させる点で好ましい。例えばA、Bという2種のポリマーを併用した場合、そのポリマーの好ましい使用範囲はAが10~90重量%、Bが90~10重量%である。3種以上の場合も、最も混合量が少ないものについて10重量%以上、最も混合量が多いものについて90重量%以下が好ましい。ただしポリマーを1種以上併用した場合も混合したポリマーのTgは前記した理由から11℃~90℃の範囲である必要がある。

なおテレフタル酸、イソフタル酸などの代りにエステル化されたジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレートなどを縮重合の原料に用いることも当然可能である。

反応性の二重結合をもつ不飽和多塩基酸と多価アルコールとの縮重合によつて得られた不飽和ポリエステル樹脂としては、無水マレイン酸/無水フタル酸/プロピレングリコール、無水マレイン酸/イソフタル酸/プロピレングリコール、マレイン酸/フマル酸/イソフタル酸/1,3-ブタジオール、マレイン酸/イソフタル酸/ネオペンチルグリコール、無水マレイン酸/無水テトラヒドロフタル酸/ジプロピレングリコールなどから得られる樹脂を挙げることが出来る。

架橋剤は発明の樹脂組成物を活性エネルギー線で硬化し、かつ硬化した樹脂組成物の耐ブロッキング性を得るために必要であり、好ましい配合量はポリエステル樹脂との合計量の5~60重量%の範囲であり、より好ましくは6~45重量%である。架橋剤の量が5重量%未満であるとブロッキングが出易くなり、逆に60重量%を越えると耐ブロッキング性が良好になるもののポリエステル樹脂の比率が低下して、十分

な染色濃度が得られにくくなる。

架橋剤による組成物の硬化と、組成物の耐ブロッキング性を考慮すると、架橋剤は少なくとも一種の多官能性モノマーを有していることが好ましく、活性エネルギー線として取扱いの容易な紫外線を用いる場合は、これらの架橋剤の重合性基はアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有しているモノマーが好ましい。

(メタ)アクリロイルオキシ基を有するモノマーの例としてはポリエーテルアクリレートもしくはポリエーテルメタクリレート系(以下、「アクリレートもしくはメタクリレート」を単に「(メタ)アクリレート」と略記する。)、ポリエステル(メタ)アクリレート系、ポリオール(メタ)アクリレート系、エポキシ(メタ)アクリレート系、アミドウレタン(メタ)アクリレート系、ウレタン(メタ)アクリレート系、スピロアセタール(メタ)アクリレート系及びポリブタジエン(メタ)アクリレート系等のモ

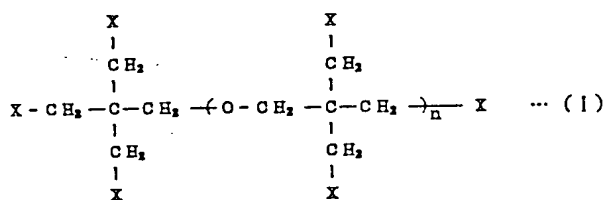
ノマー、オリゴマーを挙げることができる。

このようなモノマーもしくはオリゴマーの具体例としては1,2,6-ヘキサントリオール/プロピレンオキシド/アクリル酸、トリメチロールプロパン/プロピレンオキシド/アクリル酸から合成されたポリエーテル(メタ)アクリレート; アジピン酸/1,6-ヘキサンジオール/アクリル酸、コハク酸/トリメチロールエタン/アクリル酸等から合成されたポリエステル(メタ)アクリレート; トリエチレングリコールジアクリレート、ヘキサプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタジオールジメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチルカルビトールアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、2,2-ビス(4-アクリロイル

オキシジエトキシフエニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロイルオキシプロポキシフエニル)プロパン等の(メタ)アクリレート又はポリオール(メタ)アクリレート; ジグリシジルエーテル化ビスフエノールA/アクリル酸、ジグリシジルエーテル化ポリビスフエノールA/アクリル酸、トリグリシジルエーテル化グリセリン/アクリル酸等のエポキシ(メタ)アクリレート;  $\gamma$ -ブチロラクトン/N-メチルエタノールアミン/ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン/2-ヒドロキシエチルアクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン/N-メチルエタノールアミン/2,6-トリレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/2-ヒドロキシエチルアクリレート等のアミドウレタン(メタ)アクリレート; 2,6-トリレンジイソシアネートジアクリレート、イソホロンジイソシアネートジアクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートジアクリレート等のウレタンアクリレート; ジアリリデンペンタエリスリトール

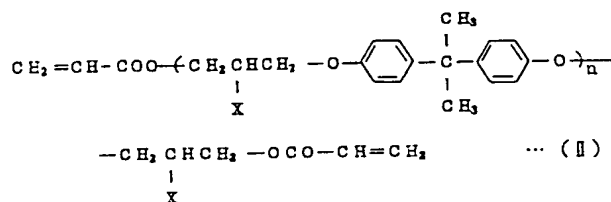
ル/2-ヒドロキシエチルアクリレートから合成されたスピロアセタールアクリレート; エポキシ化ブタジエン/2-ヒドロキシエチルアクリレートから合成されたアクリル化ポリブタジエン等が挙げられ、これらのモノマー及びオリゴマーは単独又は2種以上の混合系で使用される。

前記モノマー、オリゴマーの中でも次の一般式(1)



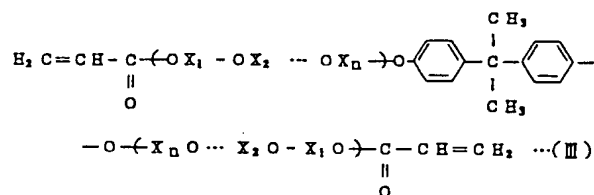
(式中、 $n$ は1~4の整数であり、 $X$ は少なくとも3個が一般式:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-R_9-$  (式中 $R_9$ は単結合、炭素原子数1~8のアルキレン基又は炭素原子数1~8のアルキレン基を有するポリオキシアルキレン基を表わす。)で示される基を表わし、残余が炭素原子数1~8のアル

キル基、水酸基、アミノ基、式:  $-(\text{OR}_9)_m-\text{H}$  (式中、 $R_9$ は炭素原子数1~8のアルキレン基を表わし、 $m$ は正の整数である。)で示される基又は式:  $-(\text{OR}_9)_m-\text{OH}$  (式中、 $R_9$ 及び $m$ は前記と同義である。)で示される基を表わす。)で示される化合物、例えばジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールヘベタアクリレート等か、次の一般式(II)



(式中、 $n$ は1~10の正の整数、 $X$ は任意に $-\text{OH}$ か $-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ である。)

で示されるポリビスフェノール A 型のポリアクリレート、例えば、ジグリシジルエーテル化ビスフェノール A のジアクリレート、エポコート #1001 (n=3、シエル社製) のジアクリレート等か、次の一般式 (III)



(式中、 $\text{X}_1, \text{X}_2, \dots, \text{X}_n$  は炭素数 6 以下の同じもしくは異なるアルキレン基又はその水素原子 1 個が水酸基で置換された構造のものであり、 $n$  は 0 ~ 5 の整数である)

で示される化合物、例えば 2,2-ビス(4-アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン等が、活性エネルギー線として紫外線

との離型性が悪くなり、カラーシートと本願発明の昇華性分散染料易染性物品が離れにくくなったり、固着(プロツキング)したりする。他方、離型剤の配合量が多くなると離型性は良くなるものの、その配合量が 0.1 重量部を越えると、キュアリングした組成物が乳白化したり、染色した物品を長期間保存しておくくと染色した物品の色がにじむようになる。特に、本願発明を昇華型感熱転写記録方式のプリンターの受像紙又は受像フィルムに適用するような場合は、記録ドットの広がりとなつて表われ、物理的な光学濃度測定では染色濃度が高くなり、一見、保存安定性が改良されたように見えるが、よく見ると画像はにじんだようになるという問題を生じる。又、離型剤が多くなると、受像紙又は受像フィルムの表面摩擦係数が小さくなり、染色時又は記録時にカラーシートとのずれが生じ画像のずれとなつてあらわれることがわかった。

シリコン系離型剤としては、シリコンオイル；アミノ変性シリコンオイル、ポリエーテル変

を用いた場合、空気中での速乾性が非常に良好であり、特に好ましい架橋剤である。

本願発明の目的には、以上に記載した特定のポリエステル樹脂 40 ~ 95 重量%と活性エネルギー線硬化し得る特定の架橋剤 60 ~ 5 重量%とからなる組成物だけでは不十分であつて、更にシリコン系離型剤と含フッ素系離型剤とから選ばれた少なくとも 1 種の離型剤を 0.001 ~ 0.1 重量部と、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の少なくとも 1 種 0.1 ~ 1.0 重量部、及びヒンダードアミン系光安定剤の少なくとも 1 種 0.1 ~ 1.0 重量部を配合する必要がある。

シリコン系離型剤と含フッ素系離型剤とから選ばれた少なくとも 1 種の離型剤は、昇華性染料が塗布された転写紙(カラーシート)との離型性(耐プロツキング性)を向上させるために必須であり、その配合量はポリエステル樹脂と架橋剤の合計量 100 重量部に対して 0.001 ~ 0.1 重量部である。添加量が 0.001 重量部未満であると染色時又は記録時にカラーシート

性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル等の変性シリコンオイル；シリコン系界面活性剤； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤；ポリオルガノシロキサンを幹又は枝とするグラフトポリマー等を使用することが出来るが、離型効果の点ではシリコンオイル、変性シリコンオイル及びシリコン系界面活性剤が好ましく、適性を表面摩擦係数まで考慮するとシリコン系界面活性剤が最も好ましい。

シリコンオイルとしては、ジメチルシロキサンタイプ、メチルヒドロジエンポリシロキサンタイプ、メチルフェニルシロキサンタイプ等があり、具体例としては SH200 (東レシリコン)、BY16-873 (東レシリコン)、

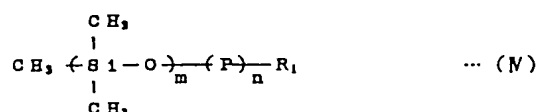
B Y 1 6 - 8 0 5 ( 東レシリコーン )、BH510 ( 東レシリコーン )、K F - 9 6 ( 信越シリコーン )、K F - 6 9 ( 信越シリコーン )、K F - 9 9 ( 信越シリコーン )、K F - 5 6 ( 信越シリコーン ) 等を挙げることが出来る。

変性シリコンオイルとしては、アミノ変性シリコンオイルの K F - 3 9 3 ( 信越シリコーン )、K F - 8 5 7 ( 信越シリコーン )、B F - 8 4 1 7 ( 東レシリコーン )；ポリエーテル変性シリコンオイルの K F - 3 5 1 ( 信越シリコーン )、B H 3 7 4 9 ( 東レシリコーン )、S H 8 4 0 0 ( 東レシリコーン )；アルキル変性シリコンオイルの K F 4 1 2 ( 信越シリコーン )、S F 8 4 1 6 ( 東レシリコーン )；エポキシ変性シリコンオイルの K F - 1 0 0 ( 信越シリコーン )、S F 8 4 1 1 ( 東レシリコーン )；フッ素シリコンオイルの X - 2 2 - 8 2 0 ( 信越シリコーン )、F S 1 2 6 5 ( 東レシリコーン )； $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイルの K F - 4 1 0 ( 信越シリコーン )；アルコール変性シリコン

オイルの K F - 8 5 1 ( 信越シリコーン )、B F - 8 4 2 7 ( 東レシリコーン )、カルボキシ変性シリコンオイルの B F 8 4 1 8 ( 東レシリコーン )；高級脂肪酸変性シリコンオイルの K F - 9 1 0 ( 信越シリコーン ) 等を具体例として挙げる事が出来る。

シリコン系界面活性剤としては K P - 3 2 3 ( 信越シリコーン )、K P - 3 4 0 ( 信越シリコーン )、K P - 3 4 1 ( 信越シリコーン )、K P - 3 5 4 ( 信越シリコーン )、K P - 3 6 6 ( 信越シリコーン )、S T 9 4 P A ( 東レシリコーン )、D C 1 1 P A ( 東レシリコーン )、S H 2 8 P A ( 東レシリコーン )、B H 2 9 P A ( 東レシリコーン ) などを具体例として挙げる事が出来るが、これらのシリコン系界面活性剤の中でもポリジメチルシロキサンとポリオキシアルキレンがブロックになつた化合物 ( その他の官能基で若干変性されていてもよい。 ) が有効で、特にシリコン系界面活性剤中の  $\text{CH}_3-(\text{SiO})_{1/2}-$  基と  $-OR-$  基 ( R：アルキレン残基 ) の割合

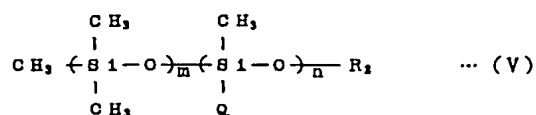
が、 $\text{CH}_3-(\text{SiO})_{1/2}-OR=1/10\sim1/1$  のもの、より好ましくは  $1/5\sim1/1$  の範囲のものが、ブロッキング改良性と組成物をコーティング剤として使用した場合のレベリング改良性において優れており好ましい。これらのシリコン系界面活性剤は、一般式 (N)、(V)



( 式中 P は  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CHO})_y-$  であり、

m 及び n は 1, 2, 3, ... の正の整数を、また x 及び y は 0, 1, 2, 3, ... の数を表わし、

式  $\frac{1}{10} \leq \frac{2m+1}{nx+ny} \leq 10$  を満足する値をとる。R<sub>1</sub> は -H、アルキル基、アシル基又はアリール基、アセトキシ基などを表わす。 )



( 式中 Q は  $(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2\text{CHO})_y-\text{R}_3$ 、  
 $\text{CH}_3$

であり、m 及び n は 1, 2, 3, ... の正の整数を、また x 及び y は 0, 1, 2, 3, ... の数を、z は 0 または 1 ~ 5 の整数を表わし、

式  $\frac{1}{10} \leq \frac{2m+n+1}{nx+ny} \leq 10$  を満足する。

R<sub>2</sub> は  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 、-H、アルキル基、アシル

基又はアリール基を表わし、R<sub>3</sub> は -H、アルキル基、アシル基又はアリール基、アセトキシ基などを表わす。 )

で示される化合物があり、これらは 2 種以上を併用して使用することも可能である。

含フッ素系離型剤としてはフッ素オリゴマー化合物、フッ素系界面活性剤、フッ素系不活性液体などがあるが、フッ素系界面活性剤が組成物への溶解性とレベリング効果の点で好ましい。

フッ素系界面活性剤としては、ポリエステル

樹脂と架橋剤の混合物に可溶性であり、耐プロツキング性を示すものであれば、ノニオン系、アニオン系、カチオン系又は両性系のいずれかのフツ素系界面活性剤を1種以上用いることが可能で、例えばフルオロアルコキシポリフルオロアルキル硫酸エステル、フルオロカーボンスルホン酸塩、フルオロカーボンカルボン酸塩等のアニオン系界面活性剤；例えばN-フルオロアルキルスルホンアミドアルキルアミン4級アンモニウム塩、N-フルオロアルキルスルホンアミドアルキルアミン塩、N-フルオロアルキルアミドアルキルアミン4級アンモニウム塩、N-フルオロアルキルアミドアルキルアミン塩、N-フルオロアルキルスルホンアミドアルキルハロメチルエーテル4級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤；例えばフルオロカーボンスルホンアミド、フルオロカーボンアミノスルホンアミド、フルオロカーボンカルボキシスルホンアミド、フルオロカーボンヒドロキシスルホンアミド、フルオロカーボンスルホンアミ

ドエチレンオキサイド付加物、フルオロカーボンヒドロキシスルホンアミド硫酸エステル、フルオロカーボンアミノ酸アミド、フルオロカーボン酸アミド、フルオロカーボンヒドロキシ酸アミド、フルオロカーボン酸アミドのエチレンオキサイド付加縮合物、フルオロカーボンヒドロキシ酸アミド硫酸エステル、フルオロカーボンヒドロキシ酸アミド硫酸エステル、フルオロカーボンスルホン酸、フルオロハイドロカーボンカルボン酸、フルオロハイドロカーボンアルキルエステル、フルオロハイドロカーボンアルキルエーテル、フルオロハイドロカーボンカルボキシアルキルエステル、フルオロカーボンヒドロキシアミド、フルオロハイドロカーボンアルキルエステル硫酸、フルオロアルキルジアミンなどのノニオン系界面活性剤；例えばベタイン型フルオロカーボンスルホンアミド結合を有するアルキルアミン、ベタイン型フルオロカーボン酸アミド結合を有するアルキルアミン等の両性界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤

の中でも本発明の被記録体のレベリング改良、プロツキング解消等を特に考慮するとノニオン系界面活性剤が好ましい。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤は、昇華性分散染料で染色された物品の光に対する安定性を向上させる目的で配合したものであるが、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤を特定の割合で併用して樹脂組成物に配合した場合、それぞれ単独に使用した場合と比較して格段に光に対する安定性が向上するとともに、昇華性分散染料易染性物品を染色した際により高濃度に染色できることを見出した。

しかしながらベンゾトリアゾール系以外の紫外線吸収剤、たとえばベンゾフェノン系紫外線吸収剤の2,4-ジヒドロキシ-ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-6-オクトキシベンゾフェノン、サリチル酸エステル系紫外線吸収剤のフェニルサリシレート、P-tert.ブチルフェニルサリシレートなどを使用したり、ヒンダードア

ミン系以外の光安定剤、例えばニッケル錯塩タイプのIRGASTAB®2002(チバガイギー社製ニッケルコンプレックス-3,5-ジ・tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル・リン酸モノエチレート)などを使用した場合は、十分な染色濃度・光安定性・暗退色性を得ることが出来ない。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(TINUVIN®P、チバガイギー)、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチル-ベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール(TINUVIN®234、チバガイギー)、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(TINUVIN®320、チバガイギー)、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(TINUVIN®326、チバガイギー)、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)

-5-クロロベンゾトリアゾール(TINUVIN®327、チバガイギー)、2-(3,5-ジ-*tert*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(TINUVIN®328、チバガイギー)などがあり、これらは1種以上を、ポリエステル樹脂と架橋剤の合計100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で用いる必要がある。配合量が0.1重量部未満の時は染色濃度、光安定性、改良効果が十分でなく、逆に10重量部を越える場合は、活性エネルギーによる硬化性が悪くなる。好ましい範囲は0.2~8重量部である。

ヒンダードアミン系光安定剤としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(SANOL®LS770、三共)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジン)セバケート(SANOL®LB765、三共)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物(SANOL®LB6222D、三共)、

ポリ〔〔6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕〕〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕〕(Sanol®LB944LD、三共)、1-〔2-〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ〕エチル〕-4-〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ〕-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(SANOL®LB2626、三共)などがあり、これらは1種以上をポリエステル樹脂と架橋剤の合計100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で用いる必要がある。配合量が0.1重量部未満の時は染色濃度、光安定性、改良効果が十分でなく、逆に10重量部を越える場合は、活性エネルギーによる硬化性が悪くなる。

以上の成分から構成される組成物は、架橋剤の一成分としてポリマーの溶解性が強く粘度の

低いエチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなどを使用する場合はそのままロールコート、バーコート、ブレードコートなどのコーティングが可能であるが、塗工作業性を向上させるためには、これらの組成物に溶剤、例えばエチルアルコール、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを配合し、適当な塗工粘度に調節した方がよい。これによりスプレーコート、カーテンコート、フローコート、ディップコートなどを容易に行なうことが出来る。

又、以上の組成物を使用する目的によつては、更に数 $\mu\text{m}$ 以下の微小な無機微粒子、例えばシリカ、アルミナ、タルク、酸化チタンなどを配合してもよい。

本発明の組成物は電子線、紫外線などの活性エネルギー線によつてキュアリングされるが、線源の管理を考慮すると紫外線を用いるのがよい。活性エネルギー線として紫外線を用いる場

合は、ポリエステル樹脂と架橋剤の合計100重量部に対して光重合開始剤を0.1~10重量部添加することが好ましい。光重合開始剤の具体例としてはベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、エチルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン/ジエタノールアミン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-メチルチオキサントン、*tert*-ブチルアントラキノ、ベンジル等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド等のパーオキサイド化合物等が挙げられ、これ



らの化合物は1種もしくは2種以上の混合系で使用される。

以上の本願発明の組成物が適用できる物品としては昇華型感熱転写記録方式に使用される受像紙又は受像フィルム用基材、絹の織物、PETフィルム、塩ビフィルム、PMMMAシート、PCシート、アクリルレンズ、ポリエステルボタン、ナイロンのバックル、紙、PP紙などを挙げることが出来、前記した塗工法により組成物が塗工された後、活性エネルギー線によつてキュアリングされる。

これらの物品はそれ自体をそのまま使用してもよく、必要に応じて洗浄、エッチング、コロナ放電、活性エネルギー線照射、洗色、印刷等の前処理が施されたものを使用してもよい。

これらの物品に昇華性分散染料可染性組成物を前記した塗工方法により、キュアリング後の膜厚が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ になるように均一に塗工を行なう。

膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ よりも薄くなると染料の拡散

が途中で飽和に達し濃色に染めることが出来ない。一方、膜厚が $100 \mu\text{m}$ を越えると加熱時にブロッキングが出易くなる。

なお染色された物品でフィルム又は紙形状の場合、それらの積み重ね時、分散染料の移染を防ぐためには、基材の片面のみに前記組成物を塗布した方がよいが、積極的にこの染料の移染を防止するためには昇華性分散染料可染性組成物の塗工面と反対面に非移染層を設けた方がより好ましい。

非移染層を形成する組成物としては、前記した多官能性モノマー又は／および1官能性モノマーからなるモノマー、オリゴマー混合物100重量部と、必要なら前記した光重合開始剤 $0.1 \sim 100$ 重量部からなるコーティング剤を用いることが出来るが、分散染料による移染を十分に防止するためには、モノマー、オリゴマー混合物の重合性基が分子当たり平均して15個以上であることが必要である。これらのコーティング剤も昇華性分散染料可染性組成物と同様に、

溶剤による粘度の調節、基材に対する塗工、キュアリングを行なうことが出来る。

#### 〔実施例〕

以下において、本発明の実施例を掲げ、更に詳細に説明する。なお、実施例及び比較例中、「部」はすべて重量部を表わす。

#### 参考例1 染色試験法

カラーシートは昇華型カラープリンターSCT-CP100(三菱電機㈱製)設え付けのOHP用シアン色カラーシートを用い、染色される物品の染着面とカラーシートとの染料層側を合わせた後、ミニファックス(NTT製)を利用してファインモードで記録、染色した。

#### 参考例2 耐ブロッキング性の評価

参考例1の試験後、染色された物品とカラーシートを引きはがす際に、容易に引きはがすことが出来たものを耐ブロッキング性を「良」と表わし、粘着性があり力を入れる必要があつたものを「不良」と表わした。

#### 参考例3 染色濃度測定法

染色濃度はカラーアナライザー(日立製作所製、307型)を用い光線透過率 $T$ を測定し、 $-\log T$ として求めた。基材が不透明な場合は反射率 $R$ を測定し、 $-\log R$ として求めた。

#### 参考例4 耐光性評価法

キセノンフエードメーター(スガ試験機製、PAL-25AX型)曝露前後の色差 $\Delta E$ (JIS Z-8730、Hunterの色差式利用)により評価。 $\Delta E$ が大なるほど耐光性不良であることを表わす。

#### 参考例5 暗退色評価法

温度 $60^\circ\text{C}$ 、湿度 $60\%$ の雰囲気下、曝露後の色濃度変化を百分率で評価。マイナス表示は色濃度が初期よりうすくなつたことを表わす。

#### 参考例6 色にじみ評価法

暗退色試験を終了したサンプルを、特にサーマルヘッドで記録されたドットの広がり程度を目視で観察した。

○→にじみほとんど無し

△→にじみ少し有り

× → にじみ大

## 参考例 7 摩擦係数測定法

昇華性分散染料易染性受像フィルム又は受像紙を、受像面が上になるように水平で平らな板に固定する。次に若干粗面化された平らな面を持つプラスチックをこの面が下になるように受像面上に置き  $10 \text{ g/cm}^2$  の荷重をかけ、このプラスチックを引張試験機を利用して引張り、静摩擦係数を求めた。

## 参考例 8 カラーシートとのすべり評価法

受像フィルム又は受像紙を昇華型カラープリンター BCT-CP100 を用いて記録し、画像の色づれを観察した。カラーシートとのすべりがある受像フィルム又は受像紙は色づれが発生した。なおカラーシートは BCT-CP100 設えつけのものを使用した。

実施例 1 ~ 4, 比較例 1 ~ 13

表 1 に示す組成物を混合、調整後、これらを  $100 \mu\text{m}$  厚の透明なポリエステルフィルム (ダイアホイル社製、品番 O-100E、 $100\mu$ )

の片面にフローコート法により均一に塗布し、更に空气中で 2 kW 高圧水銀灯により紫外線を照射して、膜厚  $5 \sim 6 \mu\text{m}$  を有する昇華性分散染料可染物品を得たので参考例 1 ~ 8 に従って評価を行なった。結果を表 1 に示す。又、ポリエステルフィルムに対するキュアリングした組成物の接着性をセロハンテープで剥離テストをしたところ、本発明の物品は良好で剥離しなかった。

なお実施例 4 は、空气中では十分に硬化しなかったので窒素中で紫外線を照射してキュアリングした。

表 1

組成物成分 (重量部)		実施例	#	#	#	比較例	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
架橋剤	2 P 6 A (1)	5	5	5		5	5	5	5	0.2	15	5	5	5	5	5	5	5
	2 P 5 A (2)	5	5	5		5	5	5	5	0.2	15	5	5	5	5	5	5	5
	2 P 4 A (3)	5	5	5		5	5	5	5	0.2	10	5	5	5	5	5	5	5
	A-D E P (4)	15	15	15		15	15	15	15	0.4	40	15	15	15	15	15	15	15
	T M P T A (5)				30													
樹脂	ポリエステル樹脂 A (6)	70	50	70	70	70	70	70		99	20	70	70	70	70	70	70	
	ポリエステル樹脂 B (7)		20						70									
	アクリル樹脂 A (8)																	70
	樹脂分の Tg (°C)	65	45	65	65	65	65	65	4	65	65	65	65	65	65	65	65	50
界面活性剤	シリコン系界面活性剤 A (9)	0.07	0.07	0.02	0.07	3	0.0001	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
紫外線吸収剤	2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアズール	3	3	3	3	3	3		3	3	3	6				15	0.2	3
	2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン													3				
	P-tert-ブチルフェニルサリシレート														3			
光安定剤	ビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-セバケート	3	3	3	3	3	3		3	3	3		6			15	0.2	3
	ニクソロンブレンクス-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾフェノールサリシレート													3	3			
光重合剤	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
溶剤	メチルエチルケトン	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360
	トルエン	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

表 1 (続 き)

		実施例 1	2	3	4	比較例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
結     果	耐ブロッキング性	良	良	良	良	良	不良	良	良~ 不良	不良	良	良	良	良	良	良~ 不良	良	良~ 不良
	静摩擦係数	0.38	0.40	0.41	0.35	0.08		0.35	0.48		0.32	0.34	0.37	0.32	0.35		0.37	0.28
	カラーシートとのすべり	無	無	無	無	有		無	無		無	無	無	無	無		無	無
	染色強度 (-log T)	0.80	0.90	0.83	0.69	0.83		0.58	0.85		0.23	0.65	0.63	0.59	0.66		0.60	0.46
	暗退色 (10日曝露)	濃度変化(%)	+1	+3	+1	+2	+12		+1	+10		-2	+9	+11	+13	+12	+8	+10
			色にじみ	○	○	○	○	×		○	×		○	△	△	△	○	×
	耐光性 (ΔE) 3日曝露	15.3	12.5	15.8	18.2	16.8		33.8	14.9		19.3	24.5	27.3	29.8	27.8		21.0	31.1
備 考						CP- 100 を用い て画像 を出力 すると 色ずれ が発生	カラ ーシ ート が溶解 して評 価でき ず		カラ ーシ ート が溶解 きみで あつた	カラ ーシ ート が溶解 して評 価でき ず							硬化不 良外観 乳白化	

(1) 2 P 6 A : ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート

(2) 2 P 5 A : ジベンタエリスリトールペンタアクリレート

(3) 2 P 4 A : ジベンタエリスリトールテトラアクリレート

(4) A-DEP : 2,2-ビス(4-アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン

(5) TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート

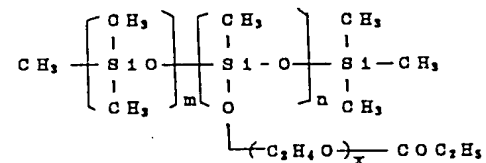
(6) ポリエステル樹脂 A : テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコールより縮重合された樹脂(分子量: 15000 ~ 20000, Tg 65℃)

(7) ポリエステル樹脂 B : テレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコールを縮重合により重合した樹脂

(分子量: 20000~25000, Tg 4℃)

(8) アクリル樹脂 A : ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート=60/40 のコポリマー、Tg 50℃

(9) シリコン系界面活性剤 A :



$$\frac{2m+n+1}{n \times} = 1.3$$

実施例 5, 6, 比較例 14 ~ 17

表 II に示す組成物を混合、調整後、これらを 100 μm 厚の透明なポリエステルフィルム(ダイアオイル社製、品番 O-100E、100 μm)の片面にフローコート法により均一に塗布し、更に窒素中で 2 KW 高圧水銀灯により紫外線を照射して、膜厚 5 ~ 6 μm を有する昇華性分散染料可染物品を得たので参考例 1 ~ 8 に従って評価を行なった。結果を表 II に示す。又、ポリ

エステルフィルムに対するキュアリングした組成物の接着性をセロハンテープで剥離テストをしたところ、本発明の物品は良好で剥離しなかった。

表 II

組成物成分 (重量部)		実施例5	実施例6	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
架橋剤	M-8060 (1)	25	25	25	25	25	25
	ネオペンチルグリコールジアクリレート	15	15	15	15	15	15
樹脂	ポリエステル樹脂C (2)	60		60	60		
	ポリエステル樹脂D (3)		60			60	60
	樹脂分のTg (°C)	45	40	45	45	40	40
離型剤	KP-857 (アミノ変性シリコン、信越)	0.07		3	0.0001		
	SH-200-100CS (シリコンオイル、東レ)		0.07			3	0.0001
紫外線吸収剤	2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール	4	4	4	4	4	4
光安定剤	ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピリジン)-セバケート	4	4	4	4	4	4
光重合開始剤	ベンジルジメチルケタール	6	6	6	6	6	6
溶剤	メチルエチルケトン	240	240	240	240	240	240
	トルエン	240	240	240	240	240	240
結 果	耐ブロッキング性	良	良	良	不良	良	不良
	静摩擦係数	0.24	0.22	0.03	/	0.02	/
	カラーシートとのすべり	無	無	有		有	
	染色濃度 (-log T)	0.65	0.63	0.62		0.63	
	暗退色 (10日曝露)	+	+	+		+	
	濃度変化 (%)	+	+	+		+	
	色にじみ	○	○	×		×	
	耐光性 (△E) 3日曝露	19.0	18.8	21.3		22.5	
備 考					カラーシートが固着して評価できず		カラーシートが固着して評価できず

- (1) M-8060: 東亜合成製、ポリエステルアクリレート
- (2) ポリエステル樹脂 C: テレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール/1,4-ブタンジオールを縮重合により重合した樹脂(分子量: 15000~20000, Tg 45℃)
- (3) ポリエステル樹脂 D: テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコールよりなる樹脂(分子量: 20000~25000, Tg 40℃)

## 実施例 7~9

表Ⅲに示す組成物を混合、調整後、これらを125 μm 厚の乳白色のポリエステルフィルム(ダイヤホイル社製、W-300)の片面に浸漬法により均一に塗布し、更に空气中で2 KW 高圧水銀灯により紫外線を照射して、膜厚5~6 μm を有する昇華性分散染料可染物品を得た

表 Ⅲ

組成物成分 (重量部)		実施例 7	実施例 8	実施例 9
架橋剤	2 P 6 A	3	3	3
	2 P 5 A	4	4	4
	2 P 4 A	3	3	3
	8 2 8 D A (1)	10	10	10
樹脂	ポリエステル樹脂 E (2)	80		30
	ポリエステル樹脂 F (3)		65	30
	ポリエステル樹脂 G (4)		15	20
	樹脂分の Tg (℃)	55	52	47
離型剤	シリコン系界面活性剤 B (5)	0.08		0.04
	シリコン系界面活性剤 C (6)		0.08	
	シリコン系界面活性剤 A			0.04
紫外線吸収剤	2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール	4	4	4
光安定剤	ビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-セバケート	4	4	4
光重合開始剤	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン	7	7	7
溶剤	メチルエチルケトン	300	300	300
	トルエン	200	200	200
結果	耐ブロッキング性	良	良	良
	静摩擦係数	0.33	0.35	0.37
	カラーシートとのすべり	無	無	無
	染色濃度 (-log R)	1.25	1.27	1.23
	暗退色 (10日曝露)	+	+	+
	濃度変化 (%) 色にじみ	○	○	○
	耐光性 (△E) 3日曝露	15.1	12.1	11.7

(1) 828DA : エピコート828のジアクリレート

(2) ポリエステル樹脂E : テレフタル酸 / イソフタル酸 / エチレングリコール / ネオペンチルグリコールを縮重合により重合した樹脂 (分子量 :

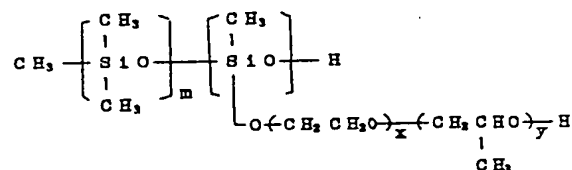
18000 ~ 23000, Tg 55℃)

(3) ポリエステル樹脂F : テレフタル酸 / イソフタル酸 / エチレングリコール / ネオペンチルグリコール / 1,4-シクロヘキサジメタノールを縮重合により重合した樹脂 (分子量 :

20000 ~ 25000, Tg 60℃)

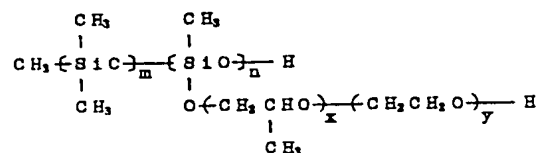
(4) ポリエステル樹脂G : テレフタル酸 / セバシン酸 / エチレングリコール / ネオペンチルグリコールを縮重合により重合した樹脂 (分子量 : 15000 ~ 20000, Tg 20℃)

(5) シリコン系界面活性剤B :



$$(2m+n+1)/(nx+ny)=2.3$$

(6) シリコン系界面活性剤C :



$$(2m+n+1)/(nx+ny)=0.35$$

〔発明の効果〕

本発明の昇華性分散染料易可染性組成物は、昇華性の分散染料で容易に高濃度に染色され、かつ発色性及び鮮明性が従来のものに比べ格段に優れたものであると共に、優れた耐プロセッシング性と高い耐熱性を有し、得られた染色物品

の耐光性、暗退色性も非常に優れている。従つて本発明の組成物は、例えば織物の乾式転写捺染用組成物、プラスチック成形品 (フィルム、シート、レンズ、ボタン等) の乾式熱転写用組成物としてのみならず、昇華型感熱転写記録方式の受像紙又は受像フィルムの受像層としても極めて有用である。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社